

5311048

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 4 月 29 日 (29.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/035207 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B01J 27/224, B01D 53/86, B01J 35/04, C04B 41/85 古屋市 瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013189 (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都台東区浅草橋 3 丁目 2 0 番 1 8 号 第 8 菊星タワービル 3 階 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2003 年 10 月 15 日 (15.10.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-303923
2002 年 10 月 18 日 (18.10.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市中区瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古川 昌宏 (FURUKAWA, Masahiro) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市中区瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 森本 健司 (MORIMOTO, Kenji) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市中区瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 川崎 真司 (KAWASAKI, Shinji) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市中区瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SILICON CARBIDE-BASED CATALYTIC MATERIAL AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 炭化珪素質触媒体及びその製造方法

(57) Abstract: A silicon carbide-based catalytic material which comprises: a porous object of a given shape comprising a first aggregate formed from many particles of silicon carbide as a base by bonding the particles to one another while maintaining many micropores; and a catalyst deposited thereon which comprises an alkali metal and/or alkaline earth metal, characterized in that the catalyst has been deposited through a crystalline coating film comprising an oxide and deposited on at least part of the surface of the silicon carbide particles constituting the first aggregate. In the catalytic material, the catalyst, which is, for example, an NO_x-occluding catalyst, can retain its activity over long.

(57) 要約: 本発明の炭化珪素質触媒体は、骨材としての多数の炭化珪素粒子が、多数の細孔を保持した状態で相互に結合することによって形成された第 1 の結合組織により構成されてなる、所定形状の多孔体に、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属を含有する触媒が担持されてなる炭化珪素質触媒体であり、触媒が、第 1 の結合組織を形成する炭化珪素粒子の表面の少なくとも一部に被覆形成された酸化物からなる結晶質皮膜を介して担持されてなることを特徴とし、NO_x吸蔵触媒等の触媒が長期間に渡ってその活性を維持し得る触媒体である。

WO 2004/035207 A1

明 細 書

炭化珪素質触媒体及びその製造方法

技術分野

本発明は、自動車排気ガスを浄化するために用いられる、触媒を担持してなる炭化珪素質触媒体及びその製造方法に関する。

背景技術

ディーゼルエンジン排気ガスのような含塵流体中に含まれる粒子状物質を捕集除去するためのフィルタ（ディーゼルパティキュレートフィルタ（DPF））、又は排気ガス中の有害物質を浄化する触媒成分を担持するための触媒担体として、複数のそれぞれ隣接したセルの複合体を形成するセル隔壁（リブ）と、このセル複合体の最外周に位置する最外周セルを囲繞して保持するハニカム外壁とから構成された多孔質のハニカム構造体が広く用いられ、また、その構成材料として、耐火性の炭化珪素（SiC）が用いられている。

このようなハニカム構造体としては、例えば、所定の比表面積を有するとともに不純物を含有する炭化珪素粉末を出発原料とし、これを所望の形状に成形、乾燥後、1600～2200℃の温度範囲内で焼成して得られるハニカム構造の多孔質炭化珪素質触媒担体が知られている（例えば、特開平6-182228号公報参照）。

しかしながら、前記多孔質炭化珪素質触媒担体における、炭化珪素粉末自体の再結晶反応による焼結形態（ネッキング）では、炭化珪素粒子表面から炭化珪素成分が蒸発し、これが粒子間の接触部（ネック部）に凝縮することで、ネック部が成長し結合状態が得られる。しかしながら、炭化珪素を蒸発させるには非常に高い焼成温度が必要であるため、これがコスト高を招き、かつ、熱膨張率の高い材料を高温焼成しなければならないために、焼成歩留りが低下するという問題があった。

また、上述の炭化珪素粉末自体の再結晶反応による焼結によって、高气孔率であるフィルタ、特に50%以上の気孔率を有するフィルタを製造しようとする

、この焼結機構が十分に機能しなくなるためにネック部の成長が妨げられ、これに起因してフィルタの強度が低下してしまうという問題もあった。

これらの問題を解消するための従来技術として、骨材である耐火性粒子、特に炭化珪素と金属珪素とを含む多孔質ハニカム構造体及びその製造方法が開示されている（例えば、特開 2002-201082 公報参照）。しかしながら、この多孔質ハニカム構造体に、 NO_x 吸蔵触媒等として用いられるアルカリ金属（例えば、カリウム（K））等を担持すると、その触媒能が急速に失活するといった問題があった。これは、触媒を担持する担体形状に関わらず炭化珪素を主成分とする多孔体を触媒担体として用いた場合に生じ易い問題である。

発明の開示

本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、 NO_x 吸蔵触媒等の触媒が長期間に渡ってその活性を維持し得る触媒体である炭化珪素質触媒体、及びその製造方法を提供することにある。

即ち、本発明によれば、骨材としての多数の炭化珪素粒子が、多数の細孔を保持した状態で相互に結合することによって形成された第 1 の結合組織により構成されてなる、所定形状の多孔体に、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒が担持されてなる炭化珪素質触媒体であって、前記触媒が、前記第 1 の結合組織を形成する前記炭化珪素粒子の表面の少なくとも一部に被覆形成された酸化物からなる結晶質皮膜を介して担持されてなることを特徴とする炭化珪素質触媒体が提供される。

また、本発明によれば、骨材としての多数の炭化珪素粒子と、結合材としての金属珪素とが、多数の細孔を保持した状態で結合することによって形成された第 2 の結合組織から構成されてなる、所定形状の多孔体に、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒が担持されてなる炭化珪素質触媒体であって、前記触媒が、前記第 2 の結合組織を形成する前記炭化珪素粒子及び／又は前記金属珪素の表面の少なくとも一部に被覆形成された酸化物からなる結晶質皮膜を介して担持されてなることを特徴とする炭化珪素質触媒体が提供される。

本発明によれば、結晶質皮膜が、 SiO_2 を含有するものであることが好ましく、更に、結晶質皮膜が、クリストパライト及び／又はムライトからなることが好ましい。

また、本発明においては、所定形状が、ハニカム形状であることが好ましい。

また、本発明によれば、炭化珪素粒子及び金属珪素を含む原料混合物を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼及び本焼成し、酸素含有雰囲気中で熱処理した後、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒を担持して、多数の前記炭化珪素粒子と、金属珪素とが、多数の細孔を保持した状態で結合することによって形成された第2の結合組織から構成されてなる多孔体に、前記触媒が、前記第2の結合組織を形成する前記炭化珪素粒子及び／又は前記金属珪素の表面の少なくとも一部に被覆形成された酸化物からなる結晶質皮膜を介して担持されてなる触媒体を得ることを特徴とする炭化珪素質触媒体の製造方法が提供される。

本発明においては、熱処理の温度が、 $800 \sim 1400^\circ\text{C}$ であることが好ましく、所定形状が、ハニカム形状であることが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、実施例1の炭化珪素質触媒体の、触媒を担持する前の微構造を示す電子顕微鏡写真である。

図2は、比較例1の炭化珪素質触媒体の、触媒を担持する前の微構造を示す電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

本発明者らは、炭化珪素と金属珪素とを含む多孔質のハニカム構造体にカリウム(K)等の触媒を担持すると、その触媒能が失活し易くなるといった現象は、触媒担体である多孔質体の焼成・加熱時に形成されるアモルファスなシリカ(SiO_2)相に触媒が吸収・拡散され易いためであることを見出した。即ち、このアモルファスなシリカ(SiO_2)相を改質することにより、触媒の長寿命化が達成されるものと考えられ、本発明に到達した。

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜、設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

本発明の第1の実施形態は、骨材としての多数の炭化珪素粒子が、多数の細孔を保持した状態で相互に結合することによって形成された第1の結合組織により構成されてなる、所定形状の多孔体に、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒が担持されてなる炭化珪素質触媒体であり、触媒が、第1の結合組織を形成する炭化珪素粒子の表面の少なくとも一部に被覆形成された酸化物からなる結晶質皮膜を介して担持されてなることを特徴とするものである。以下、その詳細について説明する。

本実施形態の炭化珪素質触媒体は、骨材としての多数の炭化珪素粒子を含み、多数の細孔を保持した状態で相互に結合して第1の結合組織を形成している。従って、構成材料である炭化珪素の特性が反映されているものであり、優れた耐酸化性、耐熱性等の特性を備えている。

また、本実施形態の炭化珪素質触媒体は、これを構成する第1の結合組織を形成する炭化珪素粒子の表面の少なくとも一部、即ち、担持するアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒と接する表面の少なくとも一部が、酸化物からなる結晶質皮膜により被覆されている。この酸化物からなる結晶質皮膜は、従来の炭化珪素質の多孔体の炭化珪素粒子表面に形成されていたアモルファスなシリカ (SiO_2) 相に代えて形成された皮膜であり、この結晶質皮膜を介してアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒を担持した本実施形態の炭化珪素質触媒体は、担持された触媒が吸収・拡散され難く、触媒が長寿命化されるといった効果を奏する。

次に、本発明の第2の実施形態について説明する。本発明の第2の実施形態は、骨材としての多数の炭化珪素粒子と、結合材としての金属珪素とが、多数の細孔を保持した状態で結合することによって形成された第2の結合組織から構成されてなる、所定形状の多孔体に、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒が担持されてなる炭化珪素質触媒体であり、触媒が、第2の結合組織

を形成する炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面の少なくとも一部に被覆形成された酸化物からなる結晶質皮膜を介して担持されてなることを特徴とするものである。以下、その詳細について説明する。

本実施形態の炭化珪素質触媒体は、骨材としての炭化珪素粒子と、結合材としての金属珪素とを含み、多数の細孔を保持した状態で結合して第2の結合組織を形成している。従って、製造時において比較的低い焼成温度で焼結することができ、製造コストが抑えられているとともに製造歩留の向上がなされている。また、耐火性粒子である炭化珪素粒子の結合に金属珪素を利用しているために高い熱伝導率を示すものである。従って、例えばDPFに使用した場合において、フィルタ再生のために堆積したパーティキュレートを燃焼させてもフィルタを損傷させるような局所的な温度上昇が生じ難く、また、優れた耐酸化性、耐熱性等の特性を備えている。

また、本実施形態の炭化珪素質触媒体は、これを構成する第2の結合組織を形成する炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面の少なくとも一部、即ち、担持するアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒と接する表面の少なくとも一部が、酸化物からなる結晶質皮膜により被覆されている。この酸化物からなる結晶質皮膜は、従来の炭化珪素質の多孔体の炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面に形成されていたアモルファスなシリカ (SiO_2) 相に代えて形成された皮膜であり、この結晶質皮膜を介してアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒を担持した本実施形態の炭化珪素質触媒体は、担持された触媒が吸収・拡散され難く、触媒が長寿命化されるといった効果を奏する。

なお、本発明の第1及び第2の実施形態における「炭化珪素粒子の表面の少なくとも一部」及び「炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面の少なくとも一部」とは、炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面に結晶質皮膜に覆われていない部分が存在していても構わないことを意味するが、担持するアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒と接する炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面の全部が結晶質皮膜によって覆われていることが特に好ましい。

本発明の第1及び第2の実施形態における酸化物からなる結晶質皮膜は、シリカ (SiO_2) を含有するものであることが好ましく、より具体的には、クリス

トバライト及び／又はムライトからなるものであることが好ましい。これらのものからなる結晶質皮膜は、触媒がより長期間安定に担持され得るものであるとともに、簡便に被覆形成することができるものであるために好ましい。

また、本発明の第1及び第2の実施形態においては、多孔体の形状がハニカム形状（ハニカム構造体）であることが好ましい。即ち、構成材料である炭化珪素質の多孔体の特性を反映し、耐酸化性、耐熱性等の優れた特性を有するとともに、触媒担体として高SV（空間速度）条件下で使用する事ができる。

なお、本実施形態において用いられる触媒に含まれるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の種類としては、例えばアルカリ金属としてはK、Li、Na、Cs、アルカリ土類金属としてはCa、Ba、Sr等を挙げることができる。また、触媒には、アルカリ金属やアルカリ土類金属といったNO_x吸蔵成分の他に、通常触媒成分としてPt、Pd、Rh等の貴金属が含まれていてもよい。これらの貴金属は、アルカリ金属やアルカリ土類金属がNO_xを吸蔵するに先立って排ガス中のNOとO₂とを反応させてNO₂を発生させたり、一旦吸蔵されたNO_xが放出された際に、そのNO_xを排ガス中の可燃成分と反応させて無害化させる。触媒の構成材料としては、前記のようなNO_x吸蔵成分や貴金属を高分散に担持させるため、 γ -Al₂O₃のような比表面積の大きな耐熱性無機酸化物を用いるのが好ましい。

上記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒を結晶質皮膜を介して担持させるには、ハニカム構造体に触媒を担持させる一般的な触媒担持方法を用いればよい。なお、ハニカム構造体（炭化珪素質触媒体）の製造方法については後述する。

次に、本発明の第3の実施形態について説明する。本発明の第3の実施形態は、炭化珪素質触媒体の製造方法であり、炭化珪素粒子及び金属珪素を含む原料混合物を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼及び本焼成し、酸素含有雰囲気中で熱処理した後、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒を担持して、多数の炭化珪素粒子と、金属珪素とが、多数の細孔を保持した状態で結合することによって形成された第2の結合組織から構成されてなる多孔体に、触媒が、第2の結合組織を形成する炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面の少な

くとも一部に被覆形成された酸化物からなる結晶質皮膜を介して担持されてなる触媒体（本発明の第2の実施形態の炭化珪素質触媒体）を得ることを特徴とするものである。以下、その詳細について説明する。

炭化珪素質の多孔体を製造するに際しては、まず、炭化珪素粒子と金属珪素とを含む原料混合物を調製する。この原料混合物には、必要に応じて有機バインダー等の成形助剤を添加してもよい。なお、炭化珪素粒子や金属珪素にはFe、Al、又はCa等の微量の不純物を含有する場合もあるが、そのまま使用してもよく、薬品洗浄等の化学的処理を施して精製したものを使用してもよい。調製した原料混合物を混練して成形用の坏土を得る。

得られた坏土をハニカム形状等をはじめとする所定の形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダーを除去（脱脂）して仮焼体を得る。仮焼は金属珪素が熔融する温度より低い温度にて実施することが好ましい。具体的には、150～700℃程度の所定の温度で一旦保持してもよく、また、所定温度域で昇温速度を50℃/hr以下に遅くして仮焼してもよい。また、所定の温度で一旦保持する手法については、使用した有機バインダーの種類と量により、一温度水準のみの保持でも複数温度水準での保持でもよく、更に複数温度水準で保持する場合には、互いに保持時間を同じにしても異ならせてもよい。また、昇温速度を遅くする手法についても同様に、ある一温度区域間のみ遅くしても複数区間で遅くしてもよく、更に複数区間の場合には、互いに速度を同じとしても異ならせてもよい。

得られた仮焼体の本焼成することにより、焼成体を得ることができる。この焼成体は、原材料である骨材としての多数の炭化珪素粒子と、結合材としての金属珪素とによって細孔を保持した状態（第2の結合組織）で構成されているが、この第2の結合組織を構成するには、焼成時に金属珪素を軟化させる必要がある。金属珪素の融点は1410℃であるので、本焼成の際の焼成温度は1410℃以上とすることが好ましい。更に最適な焼成温度は、微構造や特性値から決定される。但し、1600℃を超える温度では金属珪素の蒸発が進行し、金属珪素を介した結合が困難になるため、焼成温度としては1410～1600℃が適当であり、1420～1580℃が好ましい。

次いで、この焼成体を酸素含有雰囲気で熱処理する。この熱処理を行うことにより、焼成体を構成する第2の結合組織を形成する炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面の少なくとも一部を、酸化物からなる結晶質皮膜、例えば SiO_2 を含有する皮膜、具体的にはクリストパライト及び／又はムライトからなる皮膜で被覆することができ、触媒担体となる炭化珪素質の多孔体を得ることができる。

なお、前述の酸素含有雰囲気で行う熱処理の温度は $800 \sim 1400^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $1100 \sim 1350^\circ\text{C}$ であることが更に好ましい。 800°C 未満であると、結晶質皮膜を構成する結晶の形成度合いが不十分であり、 1400°C 超であると、金属珪素の融点に近くなり所定の形状を保持できなくなる可能性があるために好ましくない。

次いで、この多孔体に触媒を担持する。触媒の構成材料としては、前記のような NO_x 吸蔵成分や貴金属を高分散に担持させるため、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のような比表面積の大きな耐熱性無機酸化物を用いることが好ましい。なお、触媒の担持方法の具体例については後述する。

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例1, 2, 比較例1, 2)

平均粒径 $47\mu\text{m}$ の SiC 原料粉末と、平均粒径 $5\mu\text{m}$ の Si 粉末とを、質量比で $80:20$ の組成となるように配合し、この粉末 100 質量部に対して有機バインダーとしてメチルセルロース 6 質量部、界面活性剤 2.5 質量部、及び水 24 質量部を加え、均一に混合及び混練して成形用の坯土を得た。得られた坯土を、押出成形機にて外径 45mm 、長さ 120mm 、隔壁厚さ 0.43mm 、セル密度 100 セル/平方インチ(16 セル/ cm^2)のハニカム形状に成形し、次いで、 500°C で 5 時間、脱脂のための仮焼を行った後、非酸化雰囲気において 1450°C で 2 時間の焼成を行って焼成体を作製した。

作製した焼成体について、表1に示す熱処理条件で熱処理し(但し、比較例1は熱処理なし)、ハニカム構造を有する炭化珪素質の多孔体(ハニカム構造体)を作製した。なお、各多孔体の(結晶質)皮膜による被覆状態を電子顕微鏡により観察して評価した。結果を表1に示す。なお、評価は、触媒と接する担体の表

面を構成する炭化珪素 (SiC) 粒子及び金属珪素 (Si) の表面が十分に被覆されている場合を◎、ある程度 (概ね 50%) 被覆されている場合を○、被覆されていない場合を×とした。

なお、上述の、電子顕微鏡観察により観察した皮膜が結晶質か否かを、X線回折により確認した。結果を表 1 に示す。更に、各多孔体 (ハニカム構造体) に、後述する手法に従って触媒成分 (NO_x 吸蔵成分) としてのカリウム (K) を担持して、炭化珪素質触媒体を作製した (実施例 1, 2、比較例 1, 2)。なお、実施例 1、比較例 1 の炭化珪素質触媒体の、触媒を担持する前の微構造を示す電子顕微鏡写真を図 1, 2 に示す。

(触媒材原料の調製及び触媒体の作製)

市販の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末 (比表面積: $200\text{ m}^2/\text{g}$) を、 $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ 水溶液と KNO_3 水溶液とを混合した溶液に浸漬し、ポットミルにて 2 時間撹拌した後、水分を蒸発乾固させ、乾式解砕して 600°C で 3 時間電気炉にて焼成した。こうして得られた (白金+カリウム) 含有 γ -アルミナ粉末 ($(\text{Pt} + \text{K})\text{-predoped } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) に、市販の Al_2O_3 ソルと水分を添加し、再びポットミルにて湿式粉碎することにより、触媒材原料 (ウォッシュコート用スラリー) を調製した。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と、白金 (Pt) 及びカリウム (K) との量関係は、触媒担体となるハニカム構造体にスラリーをウォッシュコートし最終的に焼成を経た段階で、カリウム (K) 触媒担持量が 100 g/L (ハニカム体積あたり) である場合に、白金 (Pt) が 30 g/cft (1.06 g/L) (ハニカム体積あたり、白金 (Pt) 元素ベースの質量)、カリウム (K) が 20 g/L (ハニカム体積あたり、カリウム (K) 元素ベースの質量) となるよう、混合浸漬の段階で調整した。 Al_2O_3 ソルの添加量は、その固形分が、 Al_2O_3 換算で、全 Al_2O_3 の 5 質量%となる量とし、水分については、スラリーがウォッシュコートし易い粘性となるよう適宜添加した。

得られたウォッシュコート用スラリーに、触媒担体となるハニカム構造体を浸漬し、セル内の余分な液を吹き払った後、乾燥した。カリウム (K) の担持量が、焼成後に 20 g/L (触媒担体の体積あたりのカリウム (K) の質量) となるよう調整した。1 度の浸漬及び乾燥で所望の担持量に不足がある場

合には、到達するまで浸漬及び乾燥の工程を繰り返した。得られたカリウム（K）担持体を電気炉にて600℃で1時間焼成して、炭化珪素質触媒体を作製した。

（カリウム（K）拡散抑制制度の評価）

各炭化珪素質触媒体について、水分を10%（体積%）共存させながら、850℃で30時間保持する加速耐久試験を行い、試験の前後に、エネルギー分散型分光計により測定したカリウム（K）濃度分布図（EDSマッピング図）により、カリウム（K）の分散の程度（拡散抑制制度）を評価した。結果を表1に示す。なお、評価は、加速耐久試験の前後におけるカリウムの拡散程度を基準とし、カリウム（K）がほとんど拡散せず、試験前とほぼ同等であった場合をA、カリウム（K）が若干拡散した場合をB、カリウム（K）が元の位置に若干残存し、ほとんどが拡散した場合をC、カリウム（K）が元の位置にほとんど残存していない場合をDとした。結果を表1に示す。

（表1）

	SiC/Si (質量比)	熱処理条件		被覆状態	結晶質皮膜	カリウム（K） 拡散抑制制度
		温度（℃）	時間（h）			
実施例1	80/20	1200	24	○	クリストバライト	B
実施例2	80/20	1350	24	◎	クリストバライト	A
比較例1	80/20	—	—	×	なし	C
比較例2	80/20	750	1000	○	なし（非晶質）	D

（結果）

表1に示す結果から明らかな通り、焼成体について所定の熱処理を行うと、触媒と接する担体の表面を構成する炭化珪素（SiC）粒子及び金属珪素（Si）の表面を、クリストバライトからなる結晶質皮膜で被覆することができ、また、カリウム（K）の拡散を効果的に抑制できることが判明した（実施例1）。更に、熱処理条件を変えることにより、結晶質皮膜を更に成長させ、触媒と接する担体の表面を十分に被覆することで、カリウム（K）の拡散を更に効果的に抑制できることが判明した（実施例2）。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の炭化珪素質触媒体は、触媒が、第1の結合組織

を形成する炭化珪素粒子の表面の少なくとも一部に被覆形成された酸化物からなる結晶質皮膜を介して担持されてなるものであるため、 NO_x 吸蔵触媒等の触媒が長期間に渡ってその活性を維持し得る触媒体である。

また、本発明の炭化珪素質触媒体は、触媒が、第2の結合組織を形成する炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面の少なくとも一部に被覆形成された酸化物からなる結晶質皮膜を介して担持されてなるものであるため、 NO_x 吸蔵触媒等の触媒が長期間に渡ってその活性を維持し得る触媒体である。

また、本発明の炭化珪素質触媒体の製造方法によれば、所定の製造工程及び製造条件であるため、触媒が、所定の結合組織を形成する炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面の少なくとも一部に被覆形成された酸化物からなる結晶質皮膜を介して担持されてなる触媒体を簡便に製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. 骨材としての多数の炭化珪素粒子が、多数の細孔を保持した状態で相互に結合することによって形成された第1の結合組織により構成されてなる、所定形状の多孔体に、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒が担持されてなる炭化珪素質触媒体であって、

前記触媒が、前記第1の結合組織を形成する前記炭化珪素粒子の表面の少なくとも一部に被覆形成された酸化物からなる結晶質皮膜を介して担持されてなることを特徴とする炭化珪素質触媒体。

2. 骨材としての多数の炭化珪素粒子と、結合材としての金属珪素とが、多数の細孔を保持した状態で結合することによって形成された第2の結合組織から構成されてなる、所定形状の多孔体に、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒が担持されてなる炭化珪素質触媒体であって、

前記触媒が、前記第2の結合組織を形成する前記炭化珪素粒子及び／又は前記金属珪素の表面の少なくとも一部に被覆形成された酸化物からなる結晶質皮膜を介して担持されてなることを特徴とする炭化珪素質触媒体。

3. 前記結晶質皮膜が、 SiO_2 を含有するものである請求項1又は2に記載の炭化珪素質触媒体。

4. 前記結晶質皮膜が、クリストバライト及び／又はムライトからなる請求項1～3のいずれか一項に記載の炭化珪素質触媒体。

5. 前記所定形状が、ハニカム形状である請求項1～4のいずれか一項に記載の炭化珪素質触媒体。

6. 炭化珪素粒子及び金属珪素を含む原料混合物を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼及び本焼成し、酸素含有雰囲気中で熱処理した後、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒を担持して、

多数の前記炭化珪素粒子と、金属珪素とが、多数の細孔を保持した状態で結合することによって形成された第2の結合組織から構成されてなる多孔体に、前記触媒が、前記第2の結合組織を形成する前記炭化珪素粒子及び／又は前記金属珪素の表面の少なくとも一部に被覆形成された酸化物からなる結晶質皮膜を介して担持されてなる触媒体を得ることを特徴とする炭化珪素質触媒体の製造方法。

7. 前記熱処理の温度が、800～1400℃である請求項6に記載の炭化珪素質触媒体の製造方法。

8. 前記所定形状が、ハニカム形状である請求項6又は7に記載の炭化珪素質触媒体の製造方法。

1/1

図 1

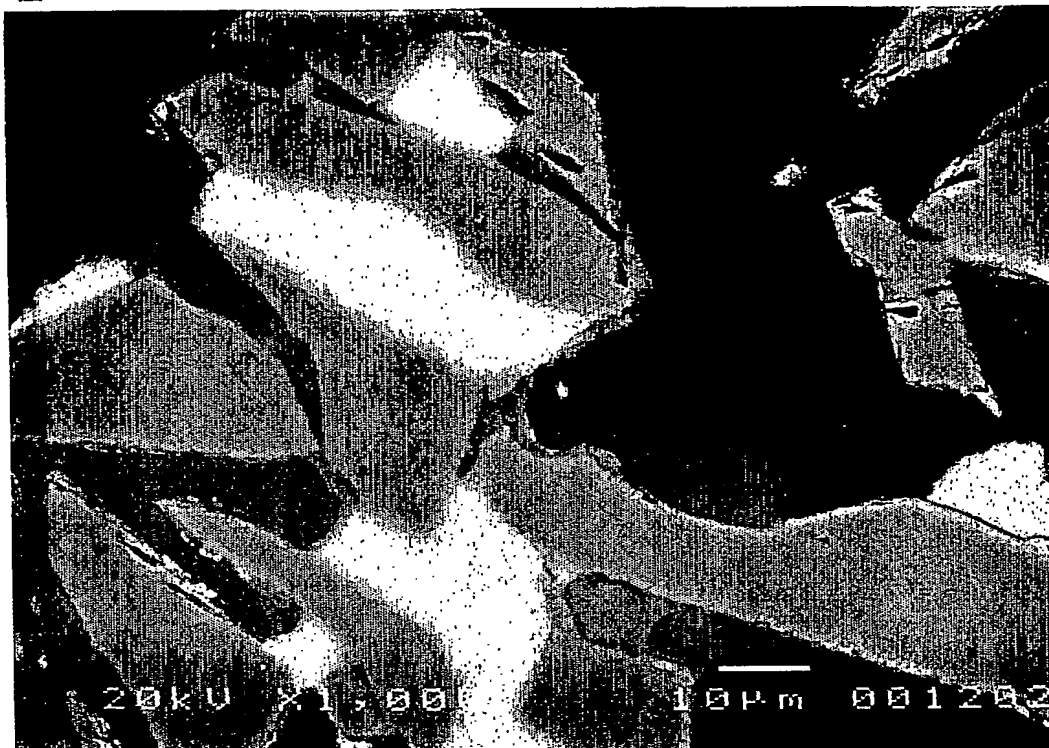


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/13189

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J27/224, B01D53/86, B01J35/04, C04B41/85

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74, B01D53/86, B01D53/94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2002/4455 A1 (NAKANISHI, Tomohiko), 10 January, 2002 (10.01.02), Claims 1, 7, 10, 25; Par. Nos. [0044], [0074] & JP 2002-59009 A Claims 1, 7, 10, 25; Par. Nos. [0032], [0063]	1, 5 2
Y	JP 2002-201082 A (NGK Insulators, Ltd.), 16 July, 2002 (16.07.02), Claims 1, 2, 5; Par. No. [0001] & EP 1277714 A1 Claims 1, 2, 5; Par. No. [0001] & US 2003/134084 A1	2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 January, 2004 (16.01.04)

Date of mailing of the international search report
27 January, 2004 (27.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13189

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1078678 A2 (MITSUBISHI JIDOSHA KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 28 February, 2001 (28.02.01), Claims 8, 16; Par. Nos. [0021], [0041] to [0043] & JP 2001-129402 A Claim 1; Par. Nos. [0018], [0019], [0023], [0024] & US 6537946 B1	3, 4
A	JP 2002-234779 A (NGK Insulators, Ltd.), 23 August, 2002 (23.08.02), Claims 13, 14, 24; Par. Nos. [0001], [0044] & EP 1364930 A1 Claims 13, 14, 24; Par. Nos. [0001], [0044] & US 2003/108458 A1	6-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J27/224, B01D53/86, B01J35/04, C04B41/85

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J21/00-38/74, B01D53/86, B01D53/94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	US 2002/4455 A1 (NAKANISHI, Tomohiko) 2002.01.10, 請求項1, 請求項7, 請求項10, 請求項25, [0044], [0074] & JP 2002-59009 A, 請求項1, 請求項7, 請求項10, 請求項25, [0032], [0063]	1, 5 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.01.2004

国際調査報告の発送日

27.1.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増山 淳子

4G

3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-201082 A (日本碍子株式会社) 2002. 07. 16, 請求項1, 請求項2, 請求項5, 【0001】 &EP 1277714 A1, 請求項1, 請求項2, 請求項5, [0001] &US 2003/134084 A1	2
A	EP 1078678 A2 (MITSUBISHI JIDOSHA KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 2001. 02. 28, 請求項8, 請求項16, [0021], [0041]-[0043] &JP 2001-129402 A, 請求項1, 【0018】, 【0019】, 【0023】, 【0024】 &US 6537946 B1	3, 4
A	JP 2002-234779 A (日本碍子株式会社) 2002. 08. 23, 請求項13, 請求項14, 請求項24, 【0001】, 【0044】 &EP 1364930 A1, 請求項13, 請求項14, 請求項24, [0001], [0044] &US 2003/108458 A1	6-8